Über die elektrolytische Nitrierung von Naphtalin

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Plüss

von Riken (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Über die elektrolytische Nitrierung von Naphtalin

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Plüss

von Riken (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Februar 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*
Dekan.

Herrn *Ernst Plüss* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 3. Februar 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Februar 1931 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Dissertation enthält ausser der hier vorliegenden Arbeit einen Bericht über die chemische Untersuchung der Heilquelle Grenzach und kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV
Fasciculus Primus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0030

Die elektrochemische Nitrierung des Naphtalins

1. Einleitung.

In den Lehrbüchern der organischen Elektrochemie findet man unter dem Titel „Substitution durch ein Konzentrationsprodukt" einige Reaktionen von organischen Verbindungen mit Säuren, welche infolge ihrer wachsenden Konzentration an der Anode dort Effekte hervorrufen, die an sich bei der ursprünglich angewandten Gesamtkonzentration der betr. Säure nicht möglich sind[1]). Ein klassisches Beispiel ist die Nitrierung von Naphtalin nach dem D. R. P. 100417 (10. März 1897) von *H. Tryller*[2]). Nach jenem Patent wird eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,25 (39,82% HNO_3 enthaltend), welche bei 80° nicht imstande ist, Naphtalin zu nitrieren, mit Naphtalin zusammen in den Anodenraum einer elektrolytischen Zelle gebracht und Strom durchgesandt; die Konzentration der Salpetersäure verstärkt sich dadurch und die Nitrierung findet nun statt. Das Verfahren hat vermutlich nie technische Anwendung gefunden, denn das am 3. Okt. 1898 erteilte Patent erlosch schon im Januar 1899. Aber grundsätzlich ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob die in der Patentschrift behauptete Wirkung der anodischen Konzentration tatsächlich eintritt, und wir haben darum die Reaktion einer genauen Nachprüfung unterzogen; die Methodik bestand im wesentlichen darin, elektrochemische und rein chemische Parallelversuche mit Salpetersäure von derselben Konzentration und bei derselben Temperatur durchzuführen.

2. Elektrochemische Nitrierung.

Der Apparat besteht aus einem Aluminiumbecher, der als Kathode dient, und der in einem Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Im Aluminiumbecher steht eine Tonzelle mit der Mischung von Naphtalin und Salpetersäure, die durch einen spatelförmigen Platinrührer, der zugleich als Anode dient, tüchtig durchgewirbelt wird. Der Kathodenraum enthält Salpetersäure derselben Konzentration wie der Anodenraum.

Da es sich nicht um eine eigentliche elektrochemische Reaktion handelt, sondern nur um eine Konzentrationssteigerung, so fehlen einfache Grundlagen für die Berechnung der anzuwendenden Strom-

[1]) *A. Moser*, Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie, Halle 1910, S. 101; *C. J. Brockman*, Electro-organic Chemistry, New York 1926, p. 146, 168. Vgl. auch *Fichter, Suenderhauf* und *Goldach*, Helv. **14**, 249 (1931).

[2]) Frdl. **5**, 159.

menge. Durch Ausprobieren fanden wir, dass etwa 2 Faraday auf 1 Mol Naphtalin (3216 Amp-Min. auf 128 g $C_{10}H_8$) die besten Ausbeuten liefert; bei Anwendung von mehr Strom nehmen die Nebenreaktionen (Einführung von Sauerstoff und Abbau) überhand, was sich durch immer tiefere Rot- bis Braunfärbung und durch Verminderung der Bruttoausbeute kundgibt. Als anodische Stromdichte schlägt das Patent 1 Amp./cm² vor, lässt aber alle anderen Möglichkeiten offen. Wir fanden, dass eine niedrigere Stromdichte, 0,3 Amp./cm², am besten befriedigt; geht man noch tiefer mit der Stromdichte, so nimmt die Bruttoausbeute stark ab, Vers. 9, Tab. I.

Um den Grad der Nitrierung zu ermitteln, probierten wir zunächst verschiedene Trennungsmethoden zur Scheidung des entstandenen α-Nitro-naphtalins vom unangegriffenen Naphtalin. Aber weder die Destillation mit Wasserdampf, noch die Destillation im Vakuum, noch die Bestimmung der Schmelzpunkte der Nitriermischung nach *M. Pascal*[1]) erlaubten, rasch und zuverlässig die Menge des Nitronaphtalins festzustellen, so dass wir schliesslich dazu übergegangen sind, die Produkte der Nitrierung direkt nach *Kjeldahl* zu analysieren. Der Stickstoffgehalt gibt eindeutige Auskunft über den Grad der Nitrierung; die Voraussetzung, dass α-Nitro-naphtalin das einzige stickstoffhaltige Produkt sei, trifft freilich nicht streng zu, aber die Methode liefert vergleichbare Zahlen. Gewöhnlich wurden 5,12 g Naphtalin (= 0,04 Mol) oder 6,4 g Naphtalin (= 0,05 Mol) angewandt, und das Volumen der Salpetersäure umgekehrt proportional ihrer Konzentration variiert, so dass stets dieselbe Gewichtsbeziehung der Reagentien, 1 Mol $C_{10}H_8$ auf 6 Mol HNO_3 aufrecht erhalten blieb.

Tabelle I.

Temperatur durchweg 80°.

Vers. Nr.	$C_{10}H_8$ g	HNO_3 cm³	HNO_3 Gehalt %	Strommenge [2]) Amp.-Min.	Stromdichte Amp./cm²	Dauer Std.	Prod. g	Bruttoausbeute [3]) %	$C_{10}H_7NO_2$ g	$C_{10}H_7NO_2$ Gehalt %	Harze g
6	5,12	120	11,51	182	0,3	1,5	4,75	92,7	0,24	5,01	1,2
5	6,4	103	16,87	181	0,3	1,5	6,3	98,4	0,58	9,27	1,0
3	6,4	63	26,36	180	0,3	1,5	6,65	103,9	4,35	65,42	0,5
4	6,4	49	32,36	179	0,3	1,5	8,1	126,6	7,58	93,66	—[5])
2	12,8	74,6	40,0	187	0,3	1,5	16,9	132,0	16,69	98,78	—[5])
9	5,12	120	11,51	177	0,06	7,7	3,6	70,3	1,53	42,42	—[5])
10[4])	5,12	120	11,51	187	0,3	1,5	4,1	80,1	0,293	7,13	—[5])
11	5,12	120	11,51	845	0,3	7,0	3,3	64,4	0,747	22,65	—[5])

[1]) Bl. [4] **27**, 388 (1920).

[2]) 2 Faraday auf 5,12 $C_{10}H_8$ = 128 Amp.-Min.; auf 6,4 g $C_{10}H_8$ = 161 Amp.-Min.

[3]) Theoretisch 135,14% bei vollständiger Nitrierung.

[4]) Ohne Diaphragma. [5]) Nicht bestimmt.

Den verwendeten Salpetersäure-Konzentrationen entsprechen folgende Dichten und Normalitäten:

Tabelle II.

Prozentgehalt	11,51	16,87	22,36	32,36	40,0
D	1,065	1,096	1,160	1,200	1,254
Val/Lit.	2,00	2,93	4,81	6,18	8,04

Die Berechnung der Ausbeute bedarf noch einer Erklärung. Wir sind so verfahren, dass jeweilen das ausgewaschene Rohprodukt nach 24-stündigem Trocknen in einem mit Naphtalin und Calciumchlorid beschickten Exsikkator gewogen und analysiert wurde. Der Prozentgehalt oder Nitrierungsgrad bezieht sich also auf die Bruttoausbeute; diese entspricht aber wegen Verflüchtigung des Naphtalins, wegen Naphtalinabbau, und wegen der unvermeidlichen Verluste beim Abfiltrieren und Auswaschen selbst in den besten Versuchen nie der theoretischen (6,92 g $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ aus 5,12 g $C_{10}H_8$; 8,649 g $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ aus 6,4 g $C_{10}H_8$). Unsere Ausbeutezahlen sehen also günstiger aus als sie in Wirklichkeit sind, aber sie sind unabhängig von den Zufälligkeiten der Versuche, und sie sind vergleichbar.

Neben der Nitrierung erfolgt die Bildung gefärbter, naphtolartiger Oxydationsprodukte; bei den verdünnten Säuren (Vers. 6, 5, 3) tritt die elektrochemische Oxydation des Naphtalins (und des primär daraus entstehenden Naphtols) am stärksten hervor. Sie verläuft, wie die Arbeiten von *K. Ono*[1]) und von *Alfred Schetty*[2]) bewiesen haben, teilweise unter Kernverknüpfung und Bildung höher molekularer Stoffe, solche aber zeigen leicht, wie unsere Produkte, harzartige Beschaffenheit. Es war nicht möglich, aus den Harzen eine gut charakterisierte krystallisierte Verbindung zu isolieren. Die rote Farbe ist wohl auf das von *Ono* und *Schetty* erhaltene Additionsprodukt von α-Naphtol an α-Naphtochinon ($C_{20}H_{14}O_3$, Smp. 94°) zurückzuführen.

Die niedrige Stromdichte von Versuch 9 ergab ein dunkelrotes, sehr schmieriges Produkt; die Bruttoausbeute ist ausserdem niedrig. Der Gehalt von 42,42% erscheint wohl günstig, er verringert sich aber, wenn man ihn auf die theoretische Menge von 6,92 g $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ bezieht, auf 22,1%. Das Weglassen des Diaphragmas in Versuch 10 hatte die unangenehme Folge, dass sich auf der Kathode eine klebrige Schicht organischer Substanz absetzte und den Strom zu unterbrechen drohte. Die Erhöhung der Strommenge im Versuch 11 veranlasste weitgehenden Abbau und starke Verharzung. Das erzielte Nitro-

[1]) J. chem. Soc. Japan **42**, 38, 559 (1921).
[2]) Diss. Basel 1925.

naphtalin, 0,747 g, macht nur 10,8 % der theoretischen Ausbeute aus. Brauchbare Ergebnisse erzielten wir eigentlich nur bei den Versuchen, wo die Konzentration der Salpetersäure bei 32,36 % und darüber lag (Vers. 4 und 2).

Wir geben noch kurz in Tabelle III die analytischen Belege zu den obigen Stickstoff- bzw. Nitronaphtalinbestimmungen.

Tabelle III.

Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte HCl, cm^3	umger. auf n. HCl, cm^3	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$[1]) g	Gehalt %
6	3,0007	0,86	0,8689	0,1504	5,01
5	2,9584	1,57	1,586	0,2745	9,27
3	3,0200	11,30	11,416	1,9758	65,42
4	3,0786	16,49	16,66	2,8833	93,66
2	3,1455	17,77	17,95	3,1071	98,78
9	1,6487	4,00	4,04	0,6994	42,42
10	3,0391	1,24	1,25	0,2166	7,13
11	2,8951	3,75	3,79	0,6557	22,65

3. Chemische Parallelversuche mit derselben Salpetersäure-Konzentration.

Zu jedem der 5 ersten elektrochemischen Versuche der Tabelle I wurde nun ein rein chemischer Parallelversuch durchgeführt, wobei das Naphtalin ebenfalls bei 80° und ebenfalls nur anderthalb Stunden lang mit der Salpetersäure in einem Glaskolben verrührt wurde. Das Naphtalin (Smp. 80°) verflüssigt sich sofort und bleibt umso leichter flüssig, je weiter die Nitrierung fortschreitet, da Nitronaphtalin schon bei 57° (oder 61°) schmilzt. Da Nitronaphtalin bedeutend schwerer ist ($D_{4^0} = 1{,}33$) als Naphtalin ($D^{79,9^0} = 0{,}9777$), so sinkt das Produkt nach Massgabe des Fortschreitens der Reaktion immer mehr zu Boden. Die chemischen Versuche unterscheiden sich insofern sehr vorteilhaft von den elektrochemischen, als nur geringe Färbung und keine Harzbildung eintritt; das Produkt besteht nur aus Nitro-naphtalin und unverändertem Naphtalin.

Die Bruttoausbeuten in Tabelle IV liegen bei den Versuchen mit geringem Nitrierungsgrad immer noch niedrig; das kommt davon her, dass während des Erhitzens mit der Salpetersäure und während des unerlässlichen Trocknens sich ziemlich viel Naphtalin verflüchtigt.

Beim Vergleich von Tabelle IV mit Tabelle I erkennt man, dass bei den drei verdünnteren Salpetersäuren in der Tat die elektrochemische Nitrierung eine bessere Ausbeute an Nitro-naphtalin

[1]) 1 cm^3 n. HCl entspricht 0,17306 g $C_{10}H_7NO_2$.

ergibt als die chemische; bei der 6,18-n. und der 8,04-n. Salpetersäure verwischt sich der Unterschied. Die grössere Leistungsfähigkeit der elektrochemischen Nitrierung kommt am stärksten zur Geltung bei den Versuchen 3 und 3 B_2 mit 4,81-n. Salpetersäure, wo der Nitrierungsgrad des Versuchs nach *Tryller* fast dreimal so hoch ist, als bei rein chemischer Nitrierung. Allerdings bleibt die Ausbeute des elektrochemischen Versuchs noch zu niedrig, als dass man an praktische Anwendung der Methode denken könnte. Aber die von *Tryller* behauptete günstige Wirkung der elektrochemischen Nitrierung ist durch dieses Versuchspaar völlig bestätigt. Sie wird freilich teuer erkauft, insofern der elektrochemische Versuch, ganz abgesehen von den Stromkosten, unbrauchbare Nebenprodukte aus einem Teil des Ausgangsmaterials liefert.

Tabelle IV.

Temperatur durchweg 80°; Dauer 1½ Stunden.

Vers. Nr.	$C_{10}H_8$ g	HNO_3 cm³	Gehalt %	Val/ Lit.	Prod. g	Bruttoausbeute %	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ g	Gehalt %
1 B	6,4	50[1])	11,51	2,00	5,6	87,5	0,0397	0,71
5 B_2	6,4	103	16,87	2,93	6,5	101,6	0,1008	1,55
3 B_2	6,4	63	26,36	4,81	6,7	104,7	1,575	23,5
4 B_2	6,4	49	32,36	6,18	8,5	132,8	7,869	92,49
2 B_2	12,8	74,6	40,0	8,04	17,3	135,1	16,19	95,55

Die analytischen Belege sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte HCl, cm³	umger. auf n. HCl, cm³	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$	Gehalt %
1 B	2,9601	0,12	0,1212	0,0209	0,71
5 B_2	3,3835	0,30	0,3031	0,0524	1,55
3 B_2	3,1993	4,30	4,344	0,7519	23,5
4 B_2	3,1421	16,62	16,79	2,906	92,49
2 B_2	3,0373	16,25	16,42	2,814	93,55

In anderer Beziehung können wir übrigens *Tryller* nicht Recht geben. Er meint, Salpetersäure von der Dichte D = 1,25 greife Naphtalin selbst in der Hitze nicht mehr an; das ist ein Irrtum. Schon mit der 4,81-n. Salpetersäure (D = 1,160) erzielten wir fast ein Viertel der theoretischen Ausbeute, und mit der 6,18-n. Säure (D = 1,200) betrug die Ausbeute 92,5%. Bei dieser Konzentration scheint

[1]) Es hätten eigentlich 120 cm³ der Säure angewandt werden müssen, um das Verhältnis 6 Mol HNO_3 auf 1 Mol $C_{10}H_8$ aufrecht zu erhalten.

den Gehaltszahlen nach die elektrochemische Methode noch im Vorteil; aber die absolute Menge des Nitronaphtalins liegt im chemischen Versuch $4\,B_2$ höher als im elektrochemischen Versuche 4. Bei der Konzentration 8,04-n. (D = 1,254), also etwas über der von *Tryller* angeführten, ist ein kleiner Vorsprung der elektrochemischen Nitrierung festzustellen.

4. *Bestimmung der Konzentrationserhöhung der Salpetersäure im Anodenraum.*

Zur Berechnung der Konzentrationssteigerung im Anodenraum dienen folgende Überlegungen. Wenn wir ausgehen von 80 g 6,18 n. Salpetersäure (32,36%, D = 1,200) und 161 Amp.-Min. (= 0,1 Faraday) durchsenden, so werden an der Anode 0,8 g Sauerstoff (aus OH'-Ionen) entladen und gleichzeitig wandern 0,1 g H'-Ionen weg, so dass also 0,9 g Wasser verschwinden. Statt 80,0 g haben wir dann nur noch 79,1 g Salpetersäure, deren Gehalt nun aber auf 32,73% gestiegen ist. Andrerseits sind für die weggewanderten 0,1 g H'-Ion zugewandert NO_3'-Ionen, von denen entsprechend der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit[1]) nur der 0,18te Teil von 6,2 = 1,12 g in Rechnung zu stellen ist; das macht, auf die 79,1 g Salpetersäure bezogen, eine Konzentrationssteigerung von 32,73% auf 34,1%, oder also im ganzen eine Konzentrationssteigerung um 1,74%.

Bei der experimentellen Bestimmung der Konzentrationssteigerung durch Titration einer Salpetersäure von D = 1,191 vor und nach der Elektrolyse fanden wir:

Anfänglich: 5 cm³ = 5,956 g HNO_3 verbrauchten 28,53 cm³ 1,057 n. NaOH = 30,156 cm³ n. NaOH entsprechend 1,900 g HNO_3 oder 31,90%.

Nach 167 Amp.-Min.: 5 cm³ HNO_3 (D = 1,215) = 6,0752 g verbrauchten 31,29 cm³ 1,057 n. NaOH = 33,07 cm³ n. NaOH entsprechend 2,0841 g HNO_3 oder 34,306%, bzw. umgerechnet auf 161 Amp.-Min. 34,18%.

Die experimentell gefundene Endkonzentration ist merklich dieselbe wie die oben berechnete; doch zeigte es sich, dass die Konzentrationssteigerung teilweise von einer Volumenabnahme der Säure (um etwa 5%, durch Verdunstung oder Diffusion?) herrührt, so dass der Gesamtsprung von 2,28% grösser ist als bei der Berechnung gefunden wurde.

Das Ergebnis von Rechnung und Messung wird aber durch diese Differenz kaum beeinflusst; es lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Konzentrationssteigerung während der Elektrolyse bei Anwendung von 32-proz. Salpetersäure im günstigsten Fall 2,3% beträgt, oder eine Steigerung von 6,18 n. auf 6,59 n. ausmacht. Doch ist zu berücksichtigen, dass dieses Ergebnis erst im Verlauf der Elektrolyse allmählich erreicht wird.

Wie sich die Konzentration der Salpetersäure in der unmittelbaren Umgebung der Anode verschiebt, kann freilich durch solche Messungen, die sich auf das Gesamtvolumen beziehen, nicht ermittelt werden. Die lokale Konzentrationssteigerung dürfte weit grösser sein, wenn nicht ganz energisch gerührt wird.

5. *Kohlendioxydbestimmungen.*

Der von *Tryller* behauptete Konzentrationseffekt ist zweifellos nachgewiesen. Indes ist noch ein anderer Unterschied zwischen elektrochemischer und rein chemischer Nitrierung festzustellen. Die niederen Bruttoausbeuten der Tabelle I sowohl als das Aussehen der roten bis braunen Nitrierungsprodukte beweisen, dass das Naphtalin bei der Elektrolyse stark oxydiert wird. *Fr. Fichter* und *G. Bonhôte*[2])

[1]) 0,1808, Überführungszahl von NO_3' bei 80°, *F. Kohlrausch*, Sitzb. preuss. Akad. Wiss. **26**, 572 (1902).

[2]) Helv. **3**, 401 (1920).

haben bei anderer Gelegenheit bewiesen, dass bei Anwendung von wässriger Salpetersäure als Anolyt organische Stoffe viel stärker oxydiert werden als bei Anwendung von wässriger Schwefelsäure. Dabei wird natürlich an der Anode Wärme frei, und die Salpetersäure wirkt dann nicht nur mit einer höhern Konzentration als der ursprünglichen, sondern auch bei einer höheren Temperatur als der im Gesamtelektrolyten herrschenden. Wir haben darum zunächst die Ausbeuten an Kohlendioxyd ermittelt, um daraus die Temperatursteigerung berechnen zu können.

Wir bauten den Elektrolysierapparat so um, dass das Anodengas quantitativ aufgefangen werden konnte; dazu war beim Rührer ein Glockenverschluss mit Quecksilberfüllung notwendig. Der Kathodenraum wurde unter demselben Gasdruck gehalten, um einer Änderung der Flüssigkeitsspiegel vorzubeugen, und die Diffusion der Gase durch gründliche Durchtränkung der Tonzelle verhütet. Der ganze Apparat stand in einem Wasserbad und wurde soweit erwärmt, dass das Thermometer im Anolyten 80° zeigte.

Die elektrischen Bedingungen, Strommenge 161 Amp.-Min. und anodische Stromdichte 0,3 Amp./cm², blieben dieselben wie bei den Nitrierversuchen. Zur Bestimmung des Kohlendioxyds wurden die Gase zunächst in einer mit Glaswolle gefüllten U-Röhre von Säuretröpfchen und -dämpfen befreit und dann durch drei gewogene Natronkalkröhren geleitet.

Tabelle VI.

CO_2 in g.

HNO_3, Konz.	Vers. I	Vers. II	Vers. III	Vers. IV	Mittel
12,33%	0,2018	0,1861	0,2138	0,2090	0,2027
29,38%	0,4447	0,4585	0,4223	0,4400	0,4414
40,3 %	0,4970	0,4630	0,4915	0,4877	0,4847

Unter Zugrundelegung der molekularen Verbrennungswärme des Naphtalins[1]) von 1237,5 Cal. berechnen sich für 1 g $C_{10}H_8$ 9,66 Cal. Die Kohlendioxydentwicklung, die mit der 12,3-proz. Salpetersäure in 161 Amp.-Min. erhalten wurde, 0,20 g, entspricht 0,058 g Naphtalin, und kann demnach 0,56 Cal. geliefert haben, was genügt, um die 80 cm³ 12,33-proz. Salpetersäure[2]) von 80° auf 88,09° zu erwärmen. In Wirklichkeit wird nur eine dünne Flüssigkeitsschicht unmittelbar um die Anode herum erwärmt, aber natürlich auf eine höhere Temperatur. Nimmt man als Schichtdicke 1 mm an, so beträgt das entsprechende Flüssigkeitsvolumen bei 3 cm³ Oberfläche der Platinanode 0,3 cm³, und diese könnten der Rechnung nach und ohne Berücksichtigung von Wärmeleitung und von Verdampfung auf

[1]) *E. Fischer, Fr. Wrede*, Sitzb. Preuss. Akad. Wiss. **1904**, 687.

[2]) Spez. Wärme 0,8654, *Th. W. Richards, A. W. Rowe*, Z. physikal. Ch. **64**, 187 (1908).

ca. 1800° erhitzt werden! Bei der konzentrierteren, 40-proz. Säure mit dem beinahe 0,5 g Kohlendioxyd betragenden Abbau berechnet sich eine Temperaturerhöhung der 80 cm³ auf ca. 100°.

Die Messungen über den Naphtalinabbau und die durch ihn bedingte Erwärmung der Säureschicht an der Anode führen uns somit zu einer neuen Aufgabe, zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Nitrierung durch verdünnte Salpetersäure.

6. Chemische Nitrierung bei 95—98°.

Eine neue Serie von Versuchen wurde parallel zu den elektrochemischen Versuchen der Tabelle I und zu den rein chemischen Versuchen der Tabelle IV angesetzt, mit dem Unterschied, dass die Temperatur durch Anwendung eines Bades aus Glaubersalzlösung (Sdp. 102°) oder aus einer Mischung von Glycerin und Wasser auf 95—98° gehalten wurde. Sonst wurden alle früheren Bedingungen beibehalten: das Verhältnis 1 Mol Naphtalin auf 6 Mol Salpetersäure, die Nitrierzeit 1½ Stunden, nur die Temperatur wurde um 15—18° erhöht. Tabelle VII enthält die Resultate dieser Nitrierversuche, Tabelle VIII die zugehörigen analytischen Belege der *Kjehldahl*-Analysen.

Tabelle VII.

Vers. Nr.	$C_{10}H_8$ g	HNO_3 g	Gehalt %	D	Val/ Lit.	Prod. g	Bruttoausbeute %	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ g	Gehalt %
6 B_1	5,12	120	11,51	1,065	2,00	4,7	91,8	0,2294	4,88
5 B_1	6,4	103	16,87	1,096	2,93	6,4	100,0	1,59	24,38
3 B_1	6,4	63	26,36	1,160	4,81	8,25	128,9	7,66	92,77
4 B_1	6,4	49	32,36	1,200	6,18	8,45	132,0	8,095	96,0
2 B_1	12,8	74,6	40,0	1,254	8,04	15,5	121,1	14,8	95,45

Tabelle VIII.

Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte Säure cm³	umger. auf n. HCl, cm³	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ g	Gehalt %	
6 B_1	3,1528	0,88	0,889	0,1539	4,88	
5 B_1	3,2987	4,60	4,648	0,8043	24,38	
3 B_1	3,0249	15,90	16,064	2,7802	91,91	92,77
	3,0701	16,44	16,61	2,8745	93,63	
4 B_1	2,9476	16,18	16,347	2,8291	96,00	
2 B_1	3,0042	16,40	16,569	2,868	95,45	

Die höhere Temperatur bei der chemischen Nitrierung hat nun die Verhältnisse völlig umgekrempelt: sämtliche Ausbeuten liegen (abgesehen von den kleinen Differenzen bei 6 B_1 und 2 B_1) höher als bei der elektrochemischen Nitrierung nach *Tryller*, und die Konzentration von 26,37%, die bei *Tryller* einen Nitrierungsgrad von 65,42% ergeben hatte gegenüber nur 23,5% beim chemischen Parallelversuch, hat jetzt, bei der Temperaturerhöhung um 18°, den elektrochemischen Versuch weit überflügelt, indem der Nitrierungsgrad auf 92,8% hinaufgeschnellt ist.

Wir können die Ausbeuten noch mehr steigern, wenn wir die Nitrierungsdauer verlängern. Eine derartige Massnahme hat auch bei den elektrochemischen Versuchen eine Steigerung der Ausbeute zur Folge, vgl. Vers. 9 und 10 der Tabelle I, aber sie verbietet sich dort wegen ungemein gesteigertem Abbau. Bei den rein chemischen Versuchen aber erzielt man durch Ausdehnung der Zeit bei den niedrigeren Konzentrationen noch eine bemerkenswerte Verbesserung, wie die Tabellen IX und X zeigen.

Tabelle IX.

Vers. Nr.	$C_{10}H_8$ g	HNO_3 g	Gehalt %	D	Val/ Lit.	Prod. g	Brutto-ausbeute %	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$	Gehalt %	Dauer Std.
6 B	5,12	120	11,51	1,065	2,00	5,55	108,4	2,875	51,8	22
5 B	6,4	103	16,87	1,096	2,93	8,0	125,0	7,19	89,8	15
3 B	6,4	63	26,37	1,160	4,85	8,3	129,7	7,80	93,96	8

Tabelle X.

Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte Säure cm^3	umger. auf n. HCl cm^3	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ g	Gehalt %
6 B	3,0344	8,99	9,083	1,572	51,8
5 B	2,8972	14,90	15,054	2,6053	89,8
3 B	3,1038	16,68	16,853	2,9165	93,96

Diese Verhältnisse lassen sich am besten mit Hilfe der Kurventafel Fig. 1 überblicken.

Wir glauben somit den Schluss ziehen zu dürfen, dass der von *Tryller* beobachtete und auch von uns in der Kurve I bestätigte günstige Effekt der elektrochemischen Nitrierung bei 80° im Vergleich zu den rein chemischen Versuchen der Kurve II gar nicht von der Konzentrationssteigerung herrührt; denn man kann aus der Kurventafel ablesen, dass eine Steigerung der Konzentration um

2,3% maximal nur etwa 5% Verbesserung des Nitrierungsgrades mit sich bringt. Viel grösser ist der von *Tryller* nicht in Betracht gezogene Einfluss der Temperatur, der infolge der Steigerung von 80° auf 95—98° bei 26,3-proz. Salpetersäure den Nitrierungsgrad von 23,5% auf 92,8% hinaufschiessen lässt.

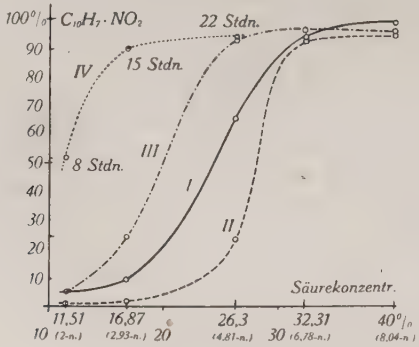

Fig. 1.

Nitrierungskurven.

I. Elektrochemisch bei 80°
II. Chemisch bei 80° und 1½ Stunden
III. Chemisch bei 95—98° und 1½ Stunden
IV. Chemisch bei 95—98° und längerer Dauer.

7. Die Darstellung von Nitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure.

Da die Literatur nur wenige Angaben über Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit schwacher Salpetersäure[1]) bei etwa 100° enthält, so haben wir uns mit diesem Problem noch etwas näher abgegeben.

Zur Durchführung etwas grösserer Ansätze benützten wir einen Rundkolben, dessen Kork eine gläserne Stopfbüchse mit dem *Ostwald*'schen Rührer trägt. So ist der Kolben oben genügend abgeschlossen, um der Verflüchtigung von Naphtalin vorzubeugen. Verwendet man einen Rückflusskühler, so setzt sich alles Naphtalin dort fest und entgeht der Nitrierung. Einzelne Versuche haben wir

[1]) Die D. R. P. 157 859 und 164 130 der *A. G. f. Anilinfabrikation* nitrieren mit verdünnter, teilweise mit alkoholischer Salpetersäure, aber nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Arylsulfamide. *P. Spindler*, A. **224**, 283 (1884), hat die Nitrierung von Benzol mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte und in der Wärme untersucht. Er beobachtete eine Verstärkung der Nitrierwirkung bei höherer Temperatur und langer Dauer (30 Stunden), zugleich aber starke Oxydationswirkung unter Bildung von salpetriger Säure (S. 293). Er schrieb die günstige Wirkung der höheren Temperatur einer Steigerung der thermischen Dissoziation der Hydrate der Salpetersäure zu. — Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe sind vielfach mit verdünnter Salpetersäure in der Seitenkette nitriert worden, vgl. z. B. *M. Konowaloff*, Ж. **36**, 237 (1904), der mit HNO_3 D = 1,075 arbeitete.

auch in einer verschlossenen, elektrisch geheizten Glasflasche auf der Schüttelmaschine durchgeführt, wobei der Überdruck 1—1 ½ Atm. erreichte.

Eine derartige Versuchsserie wurde durch 5 Perioden hindurch fortgesetzt, und jedesmal durch Titration der Säureverbrauch bestimmt, daraus die zu erwartende Ausbeute an Nitronaphtalin berechnet und mit der gefundenen verglichen, und dann die Säure wieder auf das ursprüngliche Volumen und die ursprüngliche Konzentration gebracht und mit frischem Naphtalin geschüttelt. Der Ansatz bestand aus 445 cm³ Salpetersäure D = 1,090 (15,53-proz., 2,686 n.) und je 25,61 g Naphtalin, also im bewährten Verhältnis von 6 Mol HNO_3 auf 1 Mol $C_{10}H_8$. Die Temperatur wurde auf 96—98° gehalten, sie stieg beim letzten Versuch auf 120°.

Tabelle XI.

Dauer Stdn.	Gehalt des Produkts an $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ g	%	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ ber. aus Säureverbrauch	Diff. zwischen ber. u. gef. $C_{10}H_7 \cdot NO_2$	HNO_3 zu anderen Reaktionen verbr. g
8	16,6	55,5	17,71	– 1,11	0,40
8	—	—	19,34	(– 2,10[1])	(0,76[1])
8	17,01	59,4	20,04	– 3,03	1,10
9	17,61	65,2	19,78	– 2,17	0,79
8	23,79	79,8	28,58	– 5,19	1,89

Das feste Nitriergemisch wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen; aus der wässrigen Lösung liess sich eine kleine Menge 2,4-Dinitro-1-naphtol[2]) (Martiusgelb) isolieren. Der mit Wasser extrahierte Rückstand, mit Sodalösung gewaschen zur Entfernung brauner naphtolartiger Körper, wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und das zurückbleibende α-Nitronaphtalin mit Alkohol angerieben und mit Schwefelkohlenstoff gelöst, um Dinitronaphtalin zu entfernen; doch löste sich alles in Schwefelkohlenstoff auf. Das Präparat wurde aus Alkohol und zum Schluss aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 57,5°[3]).

0,8798 g verbrauchten nach *Kjedahl* 4,90 cm³ HCl vom Titer 1,0085 entsprechend 4,94 cm³ n. HCl.

$C_{10}H_7 \cdot NO_2$ Ber. N 8,09 Gef. N 7,87%

In der Nitriersäure kann man Kohlendioxyd und Stickstoffdioxyd nachweisen, sowie als Produkt der Oxydation des Naphtalins Phtalsäure, wovon in obiger Versuchsreihe im ganzen 1,7 g isoliert wurden.

[1]) Geschätzt.
[2]) *W. Enz* und *F. Pfister*, Helv. **13**, 194 (1930).
[3]) Wie *Pascal*, loc. cit., angibt.

Da verdünnte Salpetersäure bei erhöhter Temperatur oxydierend wirkt, kann man nach der angegebenen Methode nur solche aromatische Kohlenwasserstoffe nitrieren, die oxydationsbeständig sind. Anthracen gab beim Erhitzen mit 14,8-proz. Salpetersäure reichlich Anthrachinon, aber nicht die Spur einer Nitroverbindung; noch tiefgreifender wurde Acenaphten oxydiert, unter starker Gasentwicklung.

8. Zusammenfassung.

Eine kritische Nacharbeit der elektrochemischen Nitrierung von Naphtalin nach D. R. P. 100 417 ergibt, dass in der Tat bei mittleren Konzentrationen von Salpetersäure die Elektrolyse einer auf 80° erhitzten Mischung von Naphtalin und Säure die Nitrierung begünstigt. Allein es ist nicht die Konzentrationssteigerung, welche diesen Effekt hervorruft, sondern die Erhöhung der Temperatur an der arbeitenden Anode, wo ein Teil des Naphtalins bis zu den Endstufen oxydiert wird. Denn wenn man die Temperatur bei rein chemischen Nitrierversuchen auf 95—98° steigert, so kann man mit verdünnter wässriger Salpetersäure glatt α-Nitro-naphtalin darstellen. Bei genügend langer Versuchsdauer, z. B. 15 Stunden, gibt eine 16,87-proz. Salpetersäure (D = 1,096) bereits einen Nitrierungsgrad von 89,8%. Diese bisher in der Literatur nicht genügend berücksichtigte Variation der Nitrierung wird am Naphtalin etwas eingehender untersucht.

Curriculum vitae.

Ich, *Ernst Plüss*, wurde am 22. April 1904 als Sohn des Ernst Plüss, Disponent, von Riken (Aargau) und seiner Gattin Emma, geb. Ebner, in Basel geboren. Bald nach meiner Geburt siedelten meine Eltern nach Birsfelden über; ich besuchte die dortigen Schulen und die Obere Realschule in Basel, wo ich im Herbst 1923 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Wintersemester 1923/24 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und begann das Chemiestudium in der Anstalt für Anorganische Chemie. Vom Wintersemester 1924/25 bis zum Wintersemester 1926/27 war ich bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter als Vorlesungsassistent tätig. Nach bestandenem Vorexamen in anorganischer, analytischer und physikalischer Chemie trat ich in die Anstalt für Organische Chemie unter Prof. Dr. H. Rupe über. Während des Sommersemesters 1926 versah ich den Posten eines Vorlesungsassistenten. Den Abschluss meiner organischen Studien bildete das zweite Vorexamen im Winter 1927/28.

Von diesem Zeitpunkt an war ich in der Anstalt für Anorganische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter mit der Durchführung vorliegender Arbeit beschäftigt, die ich im September 1930 beendete.

Vom 1. Februar 1929 bis zum 1. Oktober 1930 war ich in der Anstalt für Anorganische Chemie als Unterrichtsassistent angestellt.

Im Wintersemester 1929/30 bestand ich das Teilexamen in Mineralogie bei Herrn Prof. Dr. M. Reinhard und im Wintersemester 1930/31 dasjenige in Physikalischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli und in Physik bei Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach.

Es gereicht mir zu grosser Freude, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und für die nie ausbleibenden Ratschläge im Verlaufe meiner Arbeit auch hier meinen besten Dank aussprechen zu dürfen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, P. Casparis, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, O. Spiess und H. Veillon.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.